

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 228**

51 Int. Cl.:

C09C 1/48 (2006.01)
B29K 7/00 (2006.01)
B29K 9/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C09C 1/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11154839 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2361954**

54 Título: **Negro de carbón, procedimiento para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

23.02.2010 DE 102010002244

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.03.2019

73 Titular/es:

**ORION ENGINEERED CARBONS GMBH (100.0%)
Hahnstrasse 49
60528 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**SCHINKEL, ARNDT-PETER, DR.;
STANYSCHÖFSKY, MICHAEL;
VOGLER, CONNY, DR.;
FRÖHLICH, JOACHIM, DR.;
SCHWAIGER, BERNHARD y
PELSTER, THOMAS, DR.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 705 228 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Negro de carbón, procedimiento para su fabricación y su uso

5 La invención se refiere a un negro de carbón, a un procedimiento para su fabricación, así como a su uso.

Es conocido (Donnet J.-B., Bansal R. C., Wang M.J. (ed.), Gersbacher M: Carbon Black, Marcel Dekker Inc., Nueva York, (1993), 2a edición, p. 386), que la estructura del negro de carbón presenta una notable influencia en el comportamiento de refuerzo del negro de carbón en mezclas de goma, presuponiéndose una buena adherencia del polímero al negro de carbón. Es conocido además de ello en general, que al aumentar la superficie específica aumenta la histéresis y con ello la disipación de energía en caso de una sollicitación de fuerza y estiramiento. La resistencia a la abrasión aumenta al aumentar la superficie específica. La deformación permanente es tanto mayor, cuanto mayor es la superficie específica, lo cual es desventajoso en particular para juntas, dado que ello conlleva una reducción de la fuerza de apriete de la junta. Por esta razón se usan en particular para productos de goma técnicos, para los cuales la resistencia a la abrasión no es primordial, negros de carbón de baja superficie. Estos negros de carbón pueden usarse de igual manera en el ámbito de la subestructura de neumáticos. La superficie específica más baja de los negros de carbón conduce de esta manera a una reducción de la histéresis y con ello también a una reducción de la resistencia de rodamiento. Tal como ya se ha mencionado el refuerzo está influido de manera decisiva por la estructura. Una resistencia al rodamiento más alta debido a la subestructura de los neumáticos condiciona un mayor consumo de combustible y con ello una mayor emisión de dióxido de carbono. Esto no es deseable desde puntos de vista económicos y ecológicos.

Es conocido además de ello (Donnet, Bansal, Wang (ed.), Funt J.M, Sifleet W.L., Tomme M.: Carbon Black, Marcel Dekker Inc., Nueva York, (1993), 2a edición, p. 390), que se logra una buena dispersión del negro de carbón en el polímero cuando la estructura (COAN (del inglés *Compressed Oil Absorption Number*, índice de absorción del aceite de muestras comprimidas), OAN (del inglés *Oil Absorption Number*, índice de absorción del aceite)) es lo suficientemente grande.

Desde puntos de vista económicos y ecológicos se desea por lo tanto reducir mediante una estructura específica baja la resistencia de rodamiento de la subestructura de neumáticos. Sería deseable también reducir el peso de los componentes, cuando mediante un efecto de refuerzo mejorado pueda reducirse la proporción de material de carga y con ello la densidad del componente. Desde el punto de vista económico y de la tecnología del proceso sería deseable cuando debido a un efecto de refuerzo mejorado del material de carga, pudiesen sustituirse en la preparación de la goma proporciones de polímero por aceite. Para la efectividad del material de carga es esencial además de ello la dispersión, de manera que es deseable un material de carga fácil de dispersar.

De documento US 2008/0110552 A1 se conoce un negro de carbón con un COAN mayor a 90 ml/ (100 g) e inferior a 150 ml/ (100 g) y un BET mayor a 50 m²/g e inferior a 69 m²/g. El índice de distribución DI (del inglés *distribution index*), que resulta del cociente D_w con respecto a D_{función}, es superior a 1,15. Estos negros de carbón conducen en la mezcla de gomas debido a la aún alta superficie específica a un nivel de histéresis aún no óptimo.

Del documento US 2003/0013797 A1 se conoce un negro de carbón con un STSA (del inglés *statistical thickness surface area*, área superficial por espesor estadístico) de 10 a 200 m²/g, un índice de yodo de 15 a 250 mg/g, una intensidad de tono de hasta el 130 %, una DBPA de 20 a 450 ml/ (100 g), una CDBP de 20 a 400 ml/ (100 g), una proporción del índice de yodo con respecto a STSA de 0,4 a 2,5, un tamaño de partícula medio de 14 bis 250 nm y una proporción de componentes volátiles de menos del 1 % en un uso de conductividad polimérica.

Del documento US 005236992 A se conocen negros de horno, los cuales se caracterizan por una superficie de CTAB específica de 45-55 m²/g, un índice de yodo específico de 48-58 mg/g, una intensidad de tono de 65-75 %, una CDBP de 90-100 ml/ (100 g) y una DBP de 122-132 ml/ (100 g). Este negro de carbón se fabrica mediante la adición radial y axial del aceite en el punto de estrechamiento del reactor de negro de horno. Son desventajosos en estos negros de carbón el bajo nivel de OAN y la reducida diferencia entre OAN y COAN. Este negro de carbón presenta además de ello aún una superficie específica alta con las desventajas que ello conlleva.

Se conoce además de ello del documento JP11-302557 A un negro de carbón, el cual presenta una superficie de CTAB de 25-60 m²/g y una DBP/ (ml/100 g) > 0,6*CTAB/ (m²/g) + 120. Se requiere además de ello para el modo un diámetro de Stokes conforme a

$$D_{st} / nm < 6000 m^2 / g / CTAB + 60$$

De este contexto resulta que los negros de carbón fabricados en el documento JP11-302557 A presentan agregados relativamente pequeños. Éstos conducen a un perfil de propiedades no óptimo del negro de carbón.

Del documento JP07-268148 se conoce un negro de carbón que presenta una DBP superior a 140 ml/ (100 g). El tamaño de partículas indicado se indica con d_p = 38 nm o bien 42 nm.

Del documento JP04-18438 se conoce un negro de carbón con un STSA < 60 m²/g y una DBP ≤ 100 ml/ (100 g).

En el documento JP01-272645 se usa de manera preferente un negro de carbón con un índice de yodo de 10-40 ml/g y una DBP de 100-500 ml/ (100 g).

5 Del documento EP 1783178 se conoce un procedimiento de negro de horno, en el cual una materia prima de negro de carbón se suministra en un primer paso y se une con un flujo de gases calientes para conformar un precursor, consistente esencialmente en un negro de carbón en un flujo de reacción, y posteriormente se suministra más materia prima de negro de carbón a este precursor, para templar el flujo de reacción de esta manera parcialmente y a continuación, templar completamente la totalidad de la corriente de reacción. El flujo de gases calientes puede resultar como gas de combustión a partir de la reacción de un combustible con un medio oxidativo, como por ejemplo, aire, pudiendo variarse la proporción de aire con respecto a combustible de 1:1 (estequiométricamente) hasta infinito.

15 El documento DE-A 198 39 925 se refiere a negros de carbón invertidos mejorados y a un procedimiento para su fabricación.

20 El documento DE-A 43 08 488 divulga compuestos de negro de carbón/caucho con 100 partes de peso de un caucho y de 40 a 200 partes de peso de un negro de carbón especial, presentando el compuesto un perfil de temperatura tan delta más inclinado y un perfil de temperatura G* más plano que en caso del uso de un negro de carbón de superficie de rodadura regular.

Es tarea de la presente invención poner a disposición un negro de carbón, el cual en mezclas de caucho presente un efecto de refuerzo muy bueno y una histéresis reducida con buena capacidad de dispersión.

25 Es objetivo de la invención un negro de horno, el cual se caracteriza por que la superficie de CTAB es de 20 - 49 m²/g, preferentemente de 30 - 48 m²/g, de manera particularmente preferente de 35 - 47 m²/g, de manera muy particularmente preferente de 38 - 46 m²/g, el COAN superior a 90 ml/ (100 g), preferentemente superior a 95 ml/ (100 g), de manera particularmente preferente superior a 98 ml/ (100 g), en particular preferentemente superior a 100 ml/ (100 g) y la suma de OAN y COAN superior a 235 ml/ (100 g), preferentemente superior a 250 ml/ (100 g), de manera particularmente preferente superior a 260 ml/ (100 g), en particular preferentemente superior a 270 ml/ (100 g).

35 La relación cuartil puede ser superior a 1,60, preferentemente de 1,65 - 2,50, de manera particularmente preferente de 1,70 - 2,50, de manera muy particularmente preferente de 1,75 - 2,50, en particular preferentemente de 1,80 - 2,50, de manera extremadamente preferente de 1,85 - 2,45.

El modo de la distribución de tamaño de agregado D_{st} del negro de carbón según la invención puede ser < 6000 m²nm / g / CTAB + 60 nm.

40 El negro de carbón según la invención puede ser perlado. De manera particularmente preferente el negro de carbón puede ser perlado en húmedo.

45 El negro de carbón según la invención puede tener una proporción de valor ΔD-50 con respecto al modo de la distribución de tamaño de agregado mayor que 0,95, preferentemente mayor que 1,0, de manera particularmente preferente mayor o igual a 1,05.

El negro de carbón según la invención puede tener un valor D_w (diámetro de partícula medio) de la distribución de tamaño de agregado de más de 200 nm.

50 La intensidad de tono del negro de carbón según la invención puede ser inferior a 120, preferentemente inferior a 105, de manera particularmente preferente inferior a 90, de manera muy particularmente preferente inferior a 75.

55 El negro de carbón según la invención puede tener una proporción a partir del diámetro promedio y el modo de la distribución de tamaño de agregado de más de 1,35, preferentemente de más de 1,4.

El negro de carbón según la invención es un negro de horno.

60 El negro de carbón según la invención puede tener un OAN > 100 ml/ (100 g), preferentemente > 130 ml/ (100 g), de manera particularmente preferente > 160 ml/ (100 g).

El negro de carbón según la invención tiene un tamaño de partícula primaria promedio superior a 42 nm, preferentemente de 43 nm a menos de 160 nm, de manera particularmente preferente de 43 nm a 90 nm.

65 El negro de carbón según la invención no puede estar modificado en superficie ni tratado posteriormente.

ES 2 705 228 T3

El valor de pH del negro de carbón según la invención puede ser > 5.

El valor de CTAB se mide según ASTM D-3765-04.

- 5 La superficie BET y STSA específicas se miden según ASTM D-6556-04. En este caso se mantienen los parámetros en lo referente a la presión relativa según en párrafo 10.4.4.

El valor de COAN se mide según ASTM D-3493-06, con los siguientes parámetros: aceite: parafina; método para determinación de punto final: procedimiento B.

10

El OAN se mide según ASTM D 2414-00.

La intensidad de tono se mide según ASTM D-3265-06, con los siguientes parámetros: preparación de pasta en molino Hoover Muller, método de reducción de película Erichsen-tint-tester.

15

El valor de pH se mide según ASTM D 1512-00.

El tamaño de partícula primaria se mide según ASTM D 3849-07.

20

La relación cuartil se calcula a partir de la distribución de tamaño de agregado.

La distribución de tamaño de agregado se determina en este caso según la norma ISO 15825, primera edición, 2004-11-01, usándose las siguientes modificaciones:

25

compleción en el párrafo 4.6.3 de la norma ISO 15825: el modo de refiere a la curva de distribución de masas (*mass distribution curve*).

Compleción en el párrafo 5.1 de la norma ISO 15825: se usa el dispositivo de distribución de tamaño de partículas BI-DCP Particle Sizer y el correspondiente software de evaluación dcplw32, versión 3.81, todo obtenible de la empresa Brookhaven Instruments Corporation, 750 Blue Point Rd., Holtsville, NY, 11742.

30

Compleción del párrafo 5.2 de la norma ISO 15825: se usa el dispositivo de control de ultrasonidos GM2200, el transductor acústico UW2200, así como el sonotrodo DH13G. Pudiendo obtenerse el dispositivo de control de ultrasonidos, el transductor acústico y el sonotrodo de la empresa Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Heinrichstraße 3-4, D-12207 Berlín. Ajustándose en este caso en el dispositivo de control de ultrasonidos los siguientes valores: % de potencia = 50, ciclo = 8. Esto se corresponde con un rendimiento nominal ajustado de 100 vatios y un pulso ajustado del 80 %.

35

Compleción del párrafo 5.2.1 de la norma ISO 15825: el tiempo de ultrasonidos se fija en 4,5 minutos. Desviándose de la definición indicada en el párrafo 6.3 de la norma ISO 15825 se define "surfactante" de la siguiente manera: "surfactante" es un tensioactivo aniónico del tipo Nonidet P 40 Substitute de la empresa Fluka, que puede ser obtenido en Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs SG, Suiza.

40

Desviándose de la definición indicada en el párrafo 6.5 de la norma ISO 15825, del líquido de hilatura, el líquido de hilatura se define de la siguiente manera: para la producción del líquido de hilatura se ceban 0,25 g de tensioactivo Nonidet P 40 Substitute de Fluka (párrafo 6.3) con agua desmineralizada (párrafo 6.1) a 1000 ml. A continuación, se ajusta el valor de pH de la solución con 0,1 mol/l de solución NaOH a 9-10. El líquido de hilatura puede usarse como mucho durante 1 semana tras su producción.

45

Desviándose de la definición indicada en el párrafo 6.6 de la norma ISO 15825, del líquido de dispersión, se define el líquido de dispersión de la siguiente manera: para la producción del líquido de dispersión se ceban 200 ml de etanol (párrafo 6.2) y 0,5 g de tensioactivo Nonidet P 40 Substitute de Fluka (párrafo 6.3) con agua desmineralizada (párrafo 6.1) a 1000 ml. A continuación, se ajusta el valor de pH de la solución con 0,1 mol/l de solución de NaOH a 9-10. El líquido de dispersión puede usarse como mucho durante 1 semana tras su producción.

50

Compleción del párrafo 7 de la norma ISO 15825: se usa exclusivamente negro de carbón perlado. Las indicaciones de los párrafos 8.1, 8.2, 8.3 de la norma ISO 15825 se sustituyen en resumen por la siguiente indicación: el negro de carbón perlado se chafa ligeramente en un mortero de ágata. Se mezclan entonces 20 mg de negro de carbón en una botellita de borde redondeado de 30 ml (diámetro 28 mm, altura 75 mm, grosor de pared 1,0 mm) con 20 ml de solución de dispersión (párrafo 6.6) y se tratan en un baño de refrigeración (16 °C +/- 1 °C) durante un periodo de 4,5 minutos (párrafo 5.2.1) con ultrasonidos (párrafo 5.2) y de esta manera se suspenden en la solución de dispersión. Tras el tratamiento mediante ultrasonidos se mide la muestra durante 5 minutos en la centrifugadora.

55

Compleción del párrafo 9 de la norma ISO 15825: el valor de la densidad a introducir de negro de carbón es de 1,86 g/cm³. La temperatura de la temperatura a introducir se determina según el párrafo 10.11. Para el tipo del líquido de hilatura se elige la opción "Aqueous". De esta manera resulta para la densidad del líquido de hilatura un valor de 0,997 (g/cc), y para la viscosidad del líquido de hilatura un valor de 0,917 (cP). La corrección de la dispersión de luz se produce con las opciones seleccionables en el software dcplw 32: archivo = carbon.prm; Mie-Correction.

60

Compleción del párrafo 10.1 de la norma ISO 15825: la velocidad de centrifugación está fijada en 11000 r/min.

65

Compleción del párrafo 10.2 de la norma ISO 15825: en lugar de 0,2 cm³ de etanol (párrafo 6.2) se inyectan 0,85

cm³ de etanol (párrafo 6.2).

Completación del párrafo 10.3 de la norma ISO 15825: se inyectan exactamente 15 cm³ de líquido de hilatura (párrafo 6.5). A continuación, se inyectan 0,15 cm³ de etanol (párrafo 6.2). La indicación del párrafo 10.4 de la norma ISO 15825 se suprime completamente.

5 Completación del párrafo 10.7 de la norma ISO 15825: directamente tras el inicio del registro de datos se traslada el líquido de hilatura a la centrifugadora con 0,1 cm³ de dodecano (párrafo 6.4).

Completación del párrafo 10.10 de la norma ISO 15825: en el caso de que la curva de medición no vuelva a alcanzar la línea de base en el transcurso de una hora, se interrumpe la medición exactamente tras 1 hora de duración de la medición. No se produce ningún reinicio con velocidad de giro de la centrifugadora modificada.

10 Completación del párrafo 10.11 de la norma ISO 15825: en lugar del método descrito en las indicaciones, para la determinación de la temperatura de medición, se determina la temperatura de medición T, la cual ha de introducirse en el programa de ordenador, de la siguiente manera:

$$T = 2/3 (T_e - T_a) + T_a,$$

15 indicando T_a la temperatura de la cámara de medición antes de la medición y T_e la temperatura de la cámara de medición tras la medición. La diferencia de la temperatura no debería superar los 4 K.

20 El valor ΔD-50 y el modo se obtienen igualmente a partir de la distribución de tamaño de agregado según la norma ISO 15825 descrita arriba.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación del negro de carbón según la invención en un reactor de negro de horno, el cual comprende a lo largo del eje de reactor una zona de combustión, una zona de reacción y una zona de terminación, mediante la producción de un flujo de gas de escape caliente en la zona de combustión mediante la combustión de un combustible en un gas que contiene oxígeno y conducción del gas de escape de la zona de combustión, sin atravesar un punto estrecho, a la zona de reacción y a continuación a la zona de terminación, mezcla de una materia prima de negro de carbón en el gas de escape caliente en la zona de reacción y detención de la formación de negro de carbón en la zona de terminación mediante la inyección de agua, que se caracteriza por que se introduce radialmente de un 20-58 % en peso, preferentemente de un 30-50 % en peso, de la materia prima de negro de carbón en el primer tercio de la zona de reacción y el resto de la cantidad de la materia prima de negro de carbón aguas arriba en al menos otro punto en el reactor.

35 La zona de reacción comienza con la primera adición de la materia prima de negro de carbón y finaliza con el enfriamiento.

El gas que contiene oxígeno puede ser aire, el cual no se enriquece con oxígeno.

40 El reactor puede ensancharse tras la segunda adición de aceite. Esto puede producirse en varios pasos o también en un paso. Es preferente el uso de un solo paso. La proporción de superficie de sección transversal de la sección transversal de reactor de la segunda adición de aceite y la sección transversal de reactor de la cámara de reacción que se encuentra detrás en dirección de flujo, puede ser inferior a 1,0, preferentemente inferior a 0,5, de manera particularmente preferente inferior a 0,1, de manera extremadamente preferente inferior a 0,05.

45 El combustible puede ser líquido, parcialmente líquido y parcialmente gaseoso o gaseoso.

50 Como pulverizador de combustible pueden usarse tanto pulverizadores a presión puros (pulverizadores de una sustancia), como también pulverizadores de dos sustancias con mezcla interior o exterior. El combustible puede introducirse tanto con pulverizadores a presión puros (pulverizadores de una sustancia), como también pulverizadores de dos sustancias con mezcla interior o exterior. En caso de ser el combustible líquido, las condiciones pueden elegirse de tal manera que el tamaño de gota logrado en la pulverización, la permanencia de estas gotas hasta entrar en contacto con la materia prima de negro de carbón y las temperaturas de reacción se ajusten entre sí de tal manera que más del 80 % del flujo de masa de combustible usado se presente al incidir sobre la materia prima de negro de carbón, en estado gaseoso. En particular mediante el uso de pulverizadores de dos sustancias y combustible líquido, puede controlarse el tamaño de gota en un amplio rango independientemente del rendimiento y con ello ajustarse al tiempo de permanencia del combustible hasta entrar en contacto con la materia prima de negro de carbón y a las temperaturas de reacción.

60 La distribución de tamaño de gota puede determinarse con la ayuda de métodos ópticos. Diferentes productores de boquillas comerciales ofrecen estas mediciones como servicio, por ejemplo, Düsen-Schlick GmbH, D-96253 Untersiemau/Coburg, Alemania. El tiempo de permanencia de las gotas y las temperaturas de reacción en el proceso pueden determinarse mediante cálculos de simulación de mecánica de flujo asistidos por ordenador. El software comercial "Fluent", versión 6.3, de la empresa Fluent (Fluent Deutschland GmbH, 64295 Darmstadt), ofrece por ejemplo la posibilidad de configurar el reactor de horno usado y de calcular tras la introducción de todos los flujos de proceso suministrados, incluyendo la distribución de tamaño de gota medida, con la ayuda de los modelos químicos memorizados, los tiempos de permanencia y las tasas de evaporación de las gotas de combustible y las temperaturas de reacción.

Las materias primas de negro de carbón pueden introducirse mediante lanzas radiales. Pueden usarse de 2 - 32, preferentemente de 3 - 16, de manera particularmente preferente de 3 - 8 lanzas radiales.

5 La materia prima de negro de carbón puede entregarse al inicio de la zona de reacción axialmente (primera adición de materia prima de negro de carbón).

La materia prima de negro de carbón puede ser líquida, gaseosa o parcialmente líquida y parcialmente gaseosa.

10 La materia prima de negro de carbón líquida puede pulverizarse mediante presión, vapor, gas, por ejemplo aire comprimido, o la materia prima de negro de carbón gaseosa.

15 Como materia prima de negro de carbón líquida pueden usarse hidrocarburos líquidos alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, compuestos que contiene hidrocarburo, como biomasa líquida o materias primas renovables, o mezclas de ellos, alquitrán de hulla, destilados del alquitrán de hulla o aceites residuales, que resultan durante el craqueo catalítico de fracciones de petróleo o bien durante la fabricación de olefina mediante craqueo de nafta o gasóleo.

20 Como materia prima de negro de carbón gaseosa pueden usarse hidrocarburos gaseosos alifáticos, saturados o insaturados, mezclas de ello o gas natural.

25 Como índice para la caracterización del excedente de aire se usa a menudo el llamado factor K. Se trata en el caso del factor K de la proporción de la cantidad de aire necesaria para una combustión estequiométrica del combustible con respecto a la cantidad de aire realmente suministrada a la combustión. Un factor K de 1 significa por lo tanto, una combustión estequiométrica. En el caso de excedente de aire el factor K es inferior a 1. En el procedimiento según la invención el factor K puede encontrarse entre 0,2 y 1,0. De manera preferente el factor K puede encontrarse entre 0,3 y 0,9, de manera particularmente preferente entre 0,3 y 0,8.

30 El procedimiento descrito no está limitado a una geometría de reactor determinada. Puede adaptarse más bien a diferentes tipos de reactor y tamaños de reactor.

35 Como pulverizadores de materia prima de negro de carbón pueden usarse tanto pulverizadores a presión puros (pulverizadores de una sustancia), como también pulverizadores de dos sustancias con mezcla interior o exterior. Como medio de pulverización para las materias primas de negro de carbón líquidas la materia prima de negro de carbón gaseosa puede usarse también como vapor y gases, por ejemplo, aire.

40 Para la pulverización de materia prima de negro de carbón líquida pueden usarse pulverizadores de dos sustancias. Mientras que en el caso de pulverizadores de una sustancia, una modificación del rendimiento puede conducir también a una modificación del tamaño de gota, puede influirse en el tamaño de gota en el caso de pulverizadores de dos sustancias en gran medida independientemente del rendimiento.

45 Al utilizarse al mismo tiempo materia prima de negro de carbón líquida y materia prima de negro de carbón gaseosa, como por ejemplo, metano, las materias primas de negro de carbón gaseosas pueden inyectarse por separado de la materia prima de negro de carbón líquida a través de un conjunto propio de lanzas de gas en el flujo de gas de escape caliente.

50 Los negros de carbón según la invención pueden usarse como material de carga, material de carga de refuerzo, estabilizador de UV, negro de carbón conductor o pigmento. Los negros de carbón según la invención pueden usarse en caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas de inyección, tóneres, barnices, pinturas, papel, pastas, baterías, cosméticos, betún, hormigón, materiales refractarios u otros materiales de construcción. Los negros de carbón según la invención pueden usarse como agentes de reducción en la metalurgia.

El negro de carbón según la invención puede usarse como negro de carbón de refuerzo en mezclas de caucho.

55 Otro objeto de la invención son mezclas de caucho, las cuales se caracterizan por que comprenden al menos un caucho, de manera preferente al menos un caucho de dieno, de manera particularmente preferente caucho natural, y al menos un negro de carbón según la invención.

60 El negro de carbón según la invención puede usarse en cantidades de 10 a 250 phr (del inglés *parts per hundred rubber*, partes por cien de caucho), preferentemente de 20 a 200 phr, de manera particularmente preferente de 30 a 170 phr, de manera muy particularmente preferente de 30 a 150 phr, referido a la cantidad del caucho usado.

La mezcla de caucho según la invención puede comprender ácido silícico, preferentemente ácido silícico precipitado. La mezcla de caucho según la invención puede comprender organosilanos, por ejemplo, polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) o (mercaptoorganil)alcoxisilanos.

65

La mezcla de caucho según la invención puede comprender agentes auxiliares de caucho.

Para la preparación de las mezclas de caucho según la invención, además de caucho natural, también se adecuan cauchos sintéticos. Los cauchos sintéticos preferentes se describen por ejemplo, en W. Hofmann, 5 Kautschuktechnologie, editorial Genter Verlag, Stuttgart 1980. Comprenden entre otros

- polibutadieno (BR),
- 10 - poliisopreno (IR),
- copolímeros de estireno/butadieno, por ejemplo, SBR de emulsión (E-SBR) o SBR de solución (L-SBR); preferentemente con un contenido de estireno del 1 al 60 % en peso, de manera particularmente preferente de 2 a 50 % en peso, referido a la totalidad del polímero,
- 15 - cloropreno (CR),
- copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR),
- 20 - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, preferentemente con un contenido de acrilonitrilo del 5 al 60 % en peso, preferentemente de 10 a 50 % en peso, referido a la totalidad del polímero (NBR),
- caucho NBR (HNBR) parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado,
- 25 - copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM),
- copolímeros de etileno/propileno (EPM) o
- 30 - los cauchos mencionados con anterioridad, los cuales comprenden adicionalmente grupos funcionales, como por ejemplo, grupos carboxílicos, de silanol o epóxidos, por ejemplo, NR epoxidado, NBR carboxi-funcionalizado o SBR silanol- (SiOH) o (-Si-OR) siloxi-funcionalizado,

así como mezclas de estos cauchos.

35 Para la fabricación de la subestructura de neumáticos de camión puede usarse preferentemente caucho natural, así como su mezcla con cauchos de dieno.

Para la fabricación de la subestructura de neumáticos de turismo puede usarse preferentemente caucho SBR, así como su mezcla con otros cauchos de dieno.

40 Las mezclas de caucho según la invención pueden comprender agentes auxiliares de caucho adicionales, como aceleradores de reacción, agentes conservantes, estabilizadores térmicos, agentes protectores contra la luz, agentes de protección de la capa de ozono, agentes auxiliares de procesamiento, plastificantes, agentes de adhesividad, agentes esponjantes, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, retardadores, óxidos metálicos, así como activadores, como difenilguanidina, trietanolamina, polietilenglicol, polietilenglicol alcoxi 45 terminado o hexanotriol, que son conocidos por la industria del caucho.

Los agentes auxiliares de caucho pueden usarse en cantidades habituales, que se guían entre otras por el fin de uso. Las cantidades habituales pueden ser por ejemplo, cantidades de 0,1 a 50 phr referido al caucho.

50 Como reticulantes pueden servir azufre, suministradores de azufre orgánicos, o generadores de radiación o de radicales. Las mezclas de caucho según la invención pueden comprender además de ello, aceleradores de vulcanización.

55 Ejemplos de aceleradores de vulcanización adecuados pueden ser mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiuranos, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos.

Los aceleradores de vulcanización y reticulantes pueden usarse en cantidades de 0,1 a 10 phr, preferentemente de 0,1 a 5 phr, referido a caucho.

60 La mezcla de los cauchos con la carga, eventualmente agentes auxiliares de caucho y eventualmente los organosilanos, puede llevarse a cabo en conjuntos de mezcla habituales, como laminadoras, mezcladores internos y extrusoras de mezcla. Habitualmente este tipo de mezclas de caucho pueden producirse en el mezclador interno, mezclándose en primer lugar en uno o varios pasos de mezcla termomecánicos sucesivos, los cauchos, el negro de carbón según la invención, eventualmente el ácido silícico y eventualmente los organosilanos y los agentes 65 auxiliares de caucho a de 100 a 170 °C. En este caso, el orden de la adición y el momento de la adición de los componentes individuales pueden tener unos efectos decisivos sobre las propiedades de la mezcla obtenidas. La

mezcla de caucho obtenida de esta manera puede entonces mezclarse en un mezclador interno o en una laminadora a 40 - 130 °C, preferentemente a 50 – 120 °C, con los agentes químicos de reticulación y procesarse dando lugar a la llamada mezcla en bruto para los pasos de procesamiento posteriores, como por ejemplo, conformación y vulcanización.

5 La vulcanización de las mezclas de caucho según la invención puede hacerse a temperaturas de 80 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C, eventualmente bajo presión de 10 a 200 bares.

10 Las mezclas de caucho según la invención se adecuan para la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo para la fabricación de neumáticos, subestructuras de neumático, revestimientos de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas de transporte, revestimientos de rodillo, ruedas, suelas de zapato, anillas de sellado, perfiles y elementos de amortiguación.

15 El negro de carbón según la invención tiene la ventaja de un módulo de cizalladura muy alto con al mismo tiempo un módulo de pérdidas reducido en mezclas de caucho. Se caracteriza además de ello en lo que se refiere a que suprime de manera considerable el hinchamiento por inyección del polímero. El negro de carbón según la invención muestra una muy buena capacidad de dispersión en polímeros.

20 Ejemplos

Ejemplo 1 (fabricación de negro de carbón):

El negro de carbón según la invención se fabrica en el reactor de negro de carbón representado en la figura 1.

25 La figura 1 muestra una sección longitudinal a través del reactor de horno. El reactor de negro de carbón comprende una cámara de combustión 5, en la cual se genera el gas de proceso caliente para la pirólisis del aceite de negro de carbón mediante la combustión sobre-estequiométrica de un combustible. Para la fabricación del negro de carbón según la invención pueden usarse combustibles gaseosos o líquidos.

30 El suministro del aire de combustión se realiza a través de varias aberturas 2, las cuales están dispuestas concéntricamente con respecto al punto de entrega de combustible. El combustible se introduce a través de quemadores, los cuales están montados en el lado frontal de la cámara de combustión.

35 Adicionalmente hay introducida una lanza de aceite 1 en la cámara de combustión, a través de la cual se introduce la materia prima de negro de carbón en el reactor. La lanza de aceite puede desplazarse en dirección axial para la optimización del modo de proceder según la invención. La cámara de combustión termina cónicamente en dirección hacia el punto estrecho 6. La materia prima de negro de carbón se introduce a través de lanzas radiales 3 en o bien delante del punto estrecho. Tras atravesar el punto estrecho, la mezcla de gas de reacción fluye hacia el interior de la cámara de reacción 7.

40 Con L3 y L5 se indican diferentes posiciones para la inyección del aceite de negro de carbón en el gas de proceso caliente mediante las lanzas de aceite 1 y 3. Las lanzas de aceite están provistas en su cabeza de boquillas de pulverización adecuadas. En cada posición de inyección hay distribuidos al menos cuatro inyectores por el perímetro del reactor.

45 En la zona de terminación se inyecta agua a través de la lanza de agua de templado 4.

50 La zona de combustión, la zona de reacción y la zona de terminación se indican en la figura 1 mediante las cifras romanas I a III. Su extensión axial exacta depende del correspondiente posicionamiento de la lanza de quemador, de las lanzas de aceite y de la lanza de agua de templado. La zona de reacción comienza con la primera adición de la materia prima de carbón y termina con la adición de agua en L4.

Las dimensiones del reactor utilizado se desprenden de la siguiente relación:

Mayor diámetro de la cámara de combustión D1:	I 930 mm
Longitud de la cámara de combustión hasta punto estrecho L1:	1670 mm
Longitud de la parte cónica de la cámara de combustión L2	1300 mm
Diámetro del punto estrecho D2:	114 mm
Longitud del punto estrecho L6:	80 mm
Diámetro de la cámara de reacción D3:	875 mm
Posición de las lanzas de aceite L5	40 mm
L3	1300 mm
Posición máxima de la(s) lanza(s) de agua de templado L4	8290 mm

55

ES 2 705 228 T3

Para la fabricación de los negros de carbón según la invención puede usarse gas natural como combustible y como materia prima de negro de carbón, un aceite de negro de carbón con un contenido de carbono del 91 % en peso y un contenido de hidrógeno del 6 % en peso.

- 5 Como negros de carbón de comparación se usan Corax® N550 y Corax® N660 que pueden obtenerse de la empresa Evonik Degussa GmbH.

Los parámetros de reacción para la preparación de los negros de carbón según la invención se indican en la tabla 1.

- 10 Los negros de carbón preparados se perlan en húmedo antes de la caracterización e incorporación en las mezclas de goma conforme a los procedimientos habituales. Tabla 1:

Parámetros de reactor	Unidad	
Aire de combustión	Nm ³ /h	1600
Temperatura del aire de combustión	°C	520
Combustible (aceite de negro de carbón)	kg/h	0
Combustible (gas natural)	Nm ³ /h	82
Materia prima de negro de carbón pos. L5	Kg/h	375
Aire de pulverizador pos. L3	Nm ³ /h	160
Materia prima negro de carbón pos. L3	kg/h	290
Temperatura aceite negro de carbón	°C	115
Posición de templado L4	mm	8290

- 15 Los datos característicos del análisis de negro de carbón de los negros de carbón preparados se relacionan en la tabla 2:

Tabla 2:

Datos característicos analíticos		Negro de carbón de comparación 1	Negro de carbón de comparación 2	Negro de carbón según la invención
		Corax® N550	Corax® N660	Negro de carbón 1
Datos analíticos				
CTAB	m ² /g	-	-	44
STSA	m ² /g	42	36	41
OAN	cm ³ /(100 g)	121	87	178
COAN	cm ³ /(100 g)	88	74	102
BET	m ² /g	42	36	42
Intensidad de tono		62	61	51
Relación cuartil		1,53	1,6	1,95
Fracción > 150 nm ¹⁾	%	67	63	84
Función	nm	166	158	202
ΔD-50	nm	126	130	218
AD-50 / función		0,76	0,82	1,08

¹⁾ Proporción de masa del negro de carbón con un tamaño de agregado mayor a 150 nm (determinado a partir de la distribución del tamaño de agregado)

Ejemplo 2 (comprobaciones técnicas de goma en caucho natural):

- 20 La preparación usada para las mezclas de caucho natural se indica en la siguiente tabla 3. En este caso la unidad phr se refiere a partes de peso, referido a 100 partes del caucho en bruto usado.

- 25 El procedimiento general para la preparación de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en el libro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser Verlag 1994.

Tabla 3:

	Mezcla 1	Mezcla 2
Tipo de negro de carbón	Negro de carbón de comparación 1	Negro de carbón 1
	phr	phr
Paso 1		
NR SMR 10	100,0	100,0
Negro de carbón	52,0	52,0
Ácido esteárico	3,0	3,0

ES 2 705 228 T3

	Mezcla 1	Mezcla 2
ZnO	3,0	3,0
Vulkanox® 4020	1,0	1,0
Vulkanox® HS	1,0	1,0
Protektor® G3108	1,0	1,0
Paso 2		
Lote paso 1		
Azufre	1,5	1,5
Rhenogran® TBBS-80	1,2	1,2

5 En el caso del caucho natural SMR10 ML4 = 60-70 se trata de SMR10, el cual se mastica antes del proceso de mezcla según el procedimiento habitual en un laminador y tras la masticación durante al menos 24 horas, como mucho no obstante, durante 1 semana, se almacena de forma intermedia a temperatura ambiente. El valor ML 1 + 4 (100 °C) del SMR10 masticado se encuentra en este caso en un intervalo de 60-70. El valor ML 1 + 4 se mide según DIN 53523/3. El caucho natural puede obtenerse de la empresa Lanxess.

10 En el caso de Vulkanox® 4020 se trata del agente conservante 6PPD de la empresa Rhein-Chemie GmbH. En el caso de Vulkanox® HS se trata del agente conservante TMQ de la empresa Lanxess AG. Protektor® G3108 es una cera protectora de ozono de la empresa Paramelt B.V. Rhenogran® TBBS-80 es un acelerador de vulcanización del tipo TBBS, el cual comprende un 80 % de principio activo, de la empresa Bayer AG.

En el caso del ácido esteárico se trata de EDENOR ST1 de la empresa Caldic Deutschland GmbH.

15 En el caso de ZnO se trata de ZnO RS RAL 844 C de la empresa Arnspenger Chemikalien GmbH, 50858 Colonia, Alemania.

En el caso del agente de vulcanización azufre se trata de un azufre de molienda 80/90 KMS de Laborchemie Handelsgesellschaft Sankt Augustin, Alemania.

20 En el caso del negro de carbón usado se trata o bien del negro de carbón de comparación 1 (CORAX® N550) o del negro de carbón según la invención "negro de carbón 1". El negro de carbón de comparación 1 puede obtenerse de Evonik Degussa GmbH.

25 Las mezclas de caucho se producen en un mezclador interno en correspondencia con las indicaciones de mezcla de la tabla 4.

Tabla 4

Paso 1

Ajustes

Dispositivo de mezcla	Werner und Pfeleiderer GK 1,5N
Número de revoluciones	65 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,6 l
Grado de llenado	0,70
Temperatura de flujo	70 °C
Fricción	1:1, 11
Temperatura de lote	145 – 155 °C

Procedimiento de mezcla

0 a 1 min	Caucho natural
1 a 2 min	1/2 Negro de carbón 1/2 Negro de carbón, ácido esteárico, ZnO, Vulkanox® 4020, Vulkanox® HS, Protektor® G3108r
2 a 5 min	Limpiar
5 a 6 min	Mezclar y extraer
Almacenamiento	24 h a temperatura ambiente

Paso 2

Ajustes

Dispositivo de mezcla	Werner und Pfeleiderer GK 1,5N
Número de revoluciones	50 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,6 l

ES 2 705 228 T3

Grado de llenado	0,68
Temperatura de flujo	60 °C
Fricción	1:1, 11
Temperatura de lote	100 – 110 °C

Procedimiento de mezcla

0 a 2 min	Lote paso 1, azufre, Rhenogran®TBBS-80
2 min	Extraer y en laminador de mezcla de laboratorio Troester WNU 1 (diámetro 150 mm, longitud 350 mm, temperatura de flujo 40/50 °C, UPM 17/21) conformar plancha de caucho Homogeneizar: Cortar 3* izquierda, 3* derecha y doblar, así como volcar 3* en ranura de laminación estrecha (3 mm) y 3* en ranura de laminación ancha (6 mm) Extraer plancha de caucho.

En la tabla 5 se reúnen los métodos para la comprobación de la goma. Tienen validez igualmente para los ejemplos sucesivos.

5

Tabla 5

Comprobación física/condiciones	Norma
Prueba de tracción en el anillo 1, 23 °C Resistencia a la tracción (MPa) Valor de tensión a 100 % de extensión (MPa) Valor de tensión a 300 % de extensión (MPa) Alargamiento de rotura (%)	DIN 53504, ISO 37
Prueba con flexómetro Goodrich, 0,175 pulgadas, 2 h, 23 °C Temperatura de punción (°C)	DIN 53533, ASTM D 623 A
Dureza shore, 23 °C Shore A	DIN 53505, ISO7619-1
Abrasión DIN, 10 N, 23 °C Abrasión (mm*mm*mm)	DIN ISO 4649
MTS E* a 60 °C, 50 ± 25 N tan δ a 60 °C, 50 ± 25 N E* a 60 °C, 1 ± 0,5 mm tan δ a 60 °C, 1 ± 0,5 mm	DIN 53513, ISO 4664-1
MDR Las proporciones de momento de giro S' y S'' se determinan con el aparato RPA 2000. S' a 60 °C, 1,6 Hz y ± 0,5° S'' a 60 °C, 1,6 Hz y ± 0,5° tan δ a 60 °C, 1,6 Hz y ± 0,5°	
Resistencia eléctrica Las resistencias de paso y de superficie se determinan con el aparato Milli-TO3	
Dispersión (topografía)	DE 19917975 A1
Reómetro capilar de alta presión La viscosidad aparente/velocidad de cizallamiento aparente se determina con el reómetro capilar de alta presión Rheograph 6000	
Densidad	DIN 53 479 (proc. A), ISO 2781 mét. A
Rebote de bola	ASTM D 2632
Deformación permanente	DIN 53 533, ASTM D 623 A, ISO 4664-3

10

La preparación de muestras para la medición de la resistencia se representa de la siguiente manera: con la cuchilla circular (Ø = 82 mm) se troquelan las muestras de la placa de vulcanización de 2 mm de grosor y se libera de grasas con alcohol isopropanol. El grosor del cuerpo de muestra se mide con un medidor de grosor (Ø = 30 mm) a razón de exactamente 0,01 mm en varios puntos. El grosor de muestra medio se usa para el cálculo de la resistencia de paso específica.

Con la plantilla anular y un vástago plateado se marcan los puntos a cubrir con plata de conducción 200. La plata de

conducción se aplica y tras un tiempo de secado de una hora el cuerpo de muestra está listo para ser medido. La determinación de la resistencia de paso eléctrica y de la resistencia de superficie eléctrica se lleva a cabo mediante el aparato Milli-TO3 de la empresa Fischer Elektronik.

- 5 La viscosidad aparente se determina mediante el reómetro capilar de alta presión Rheograph 6000 de la empresa Göttfert, D-74711 Buchen, a una temperatura de 100 °C.

La sollicitación de cizallamiento dinámica para la medición de las proporciones de momento de giro S' y S'' se lleva a cabo mediante el aparato RPA 200 de la empresa Alpha Technologies UK, 74078 Heilbronn.

- 10 La tabla 6 muestra los resultados de la prueba técnica de la goma. El tiempo de vulcanización de las mezclas es de 15 minutos a 150 °C.

Tabla 6

Mezcla de caucho natural		Mezcla 1	Mezcla 2
Negro de carbón (52 phr)		Negro de carbón de comparación 1	Negro de carbón 1
Datos técnicos de goma			
Tiempo de vulcanización	min	15	15
Propiedades de tracción-extensión			
Resistencia a la tracción	MPa	20,1	19,9
Valor de tensión 100 %	MPa	2,7	3,2
Valor de tensión 300 %	MPa	14,3	15,6
Alargamiento de rotura	%	441	414
Dureza Shore	Shore A	62	65
Abrasión DIN	mm ³	103	98
Índice de resistencia a la abrasión		100	105
Propiedades viscoelásticas			
Flexómetro Goodrich			
Temperatura de punción	°C	75	75
Índice de resistencia de rodadura	%	100	100
MTS E * 60 °C 50 +/- 25 N	MPa	8,12	9,08
MTS tan δ 60 °C 50 +/- 25 N	-	0,080	0,076
MTS E* 60 °C 1 +/- 0,5 mm	MPa	8,07	9,06
MTS tan δ 60 °C 1 +/- 0,5 mm	-	0,076	0,072
MDR tan δ 60 °C		0,109	0,103
Resistencia eléctrica			
Resistencia de paso eléctrica	Ohm. cm	15 400	6 700
Resistencia de superficie eléctrica	Ohm.	13 900	5 550
Dispersión (topografía)	%	1,5	1,0

- 15 Cuanto más alto es el valor de la abrasión DIN (mm³), peor es la resistencia a la abrasión de la mezcla de goma. El índice de la resistencia a la abrasión se calcula por esta razón para cada negro de carbón dentro del correspondiente grupo de negros de carbón de la siguiente manera:

- 20 **Índice de resistencia a la abrasión = (abrasión DIN del negro de carbón de referencia / abrasión DIN) * 100.**

Un índice de resistencia a la abrasión > 100 significa por lo tanto resistencia a la abrasión mejorada, los valores < 100 empeoran la resistencia a la abrasión en relación con el correspondiente negro de carbón de referencia.

- 25 Cuanto más alto es el valor de la temperatura de punción (°C), mayor es la generación de calor y con ello la histéresis en caso de sollicitación dinámica en la mezcla de goma y peor es por esta razón, la resistencia a la rodadura a esperar.

- 30 Índice de resistencia a la rodadura = (temperatura de punción del negro de carbón de referencia / temperatura de punción) * 100. Un índice de resistencia a la rodadura > 100 significa por lo tanto una resistencia a la rodadura mejorada y por lo tanto reducida, los valores < 100 empeoran la resistencia a la rodadura en relación con el correspondiente negro de carbón de referencia.

- 35 Los resultados de la tabla 6 muestran que los negros de carbón según la invención presentan con respecto al negro de carbón de comparación, debido a la mayor estructura, una rigidez mayor tanto en el experimento de cizallamiento, como también en el experimento de extensión. Debido a ello puede reducirse mediante reducción de la proporción de negro de carbón al nivel de refuerzo del negro de carbón de comparación, la densidad de la mezcla.

Resultan además de ello debido a la mayor estructura, en caso de mantenerse igual el tamaño de partícula primaria, agrados mayores. Esto conduce finalmente a una reducción de los valores $\tan(\delta)$. Una correspondiente reducción de la proporción de negro de carbón a un nivel de dureza comparable del negro de carbón de comparación 1 conducirá a una reducción adicional de los valores $\tan(\delta)$.

5 Ejemplo 3 (comprobaciones técnicas de goma en EPDM):

La preparación usada para las mezclas de EPDM se indica en la siguiente tabla 7.

10

Tabla 7:

	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5	Mezcla 6
Tipo de negro de carbón	Negro de carbón de comparación 1	Negro de carbón 1	Negro de carbón 1	Negro de carbón 1
	phr	phr	phr	phr
Paso 1				
BUNA EP G 5455	150	150	150	150
Negro de carbón	130	130	130	130
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0
LIPOXOL 4000	2,0	2,0	2,0	2,0
SUNPAR 150	50	50	60	70
Paso 2				
Lote paso 1				
Azufre	1,50	1,50	1,50	1,50
Vulkacit® Merkaptó C	1,00	1,00	1,00	1,00
Rhenocure TP/S	2,00	2,00	2,00	2,00
PERKAZIT TBZTD-PDR-D	1,20	1,20	1,20	1,20

En el caso de LIXOPOL 4000 se trata de polietilenglicol con un peso molecular de 400 g/mol de la empresa Brenntag GmbH.

15 En el caso de BUNA EP G 5455 se trata de un caucho de EPDM de la empresa Rhein-Chemie GmbH, Alemania.

En el caso de SUNPAR 150 se trata de un aceite parafínico de la empresa Schill & Seilacher. GmbH.

20 En el caso de PERKAZIT TBZTD PDR D se trata de un acelerador de la vulcanización TBZTD de la empresa Weber & Schaer.

En el caso del ácido esteárico se trata de EDENOR ST1 de la empresa Caldic Deutschland GmbH.

25 En el caso del acelerador de vulcanización Vulkacit® Merkaptó C se trata de 2-mercaptobenzotiazol de la empresa Rhein-Chemie GmbH.

En el caso de Rhenocure TP/S se trata de un acelerador de vulcanización de la empresa Rhein Chemie GmbH.

30 En el caso de ZnO se trata de ZnO RS RAL 844 C de la empresa Arnsperger Chemikalien GmbH, 50858 Colonia, Alemania.

En el caso del agente de vulcanización azufre se trata de azufre de molienda 80/90 de KMS Laborchemie Handelsgesellschaft Sankt Augustin, Alemania.

35 En el caso del negro de carbón usado se trata o bien del negro de carbón de comparación 1 (CORAX® N550) o del negro de carbón según la invención "negro de carbón". El negro de carbón de comparación 1 puede obtenerse de la empresa Evonik Degussa GmbH.

40 Las mezclas de caucho se preparan en un mezclador interno en correspondencia con las indicaciones de mezcla de la tabla 8.

Tabla 8

Paso 1

<i>Ajustes</i>	
Dispositivo de mezcla	Werner und Pfeleiderer GK 1,5N
Número de revoluciones	80 rpm
Presión de macho	5,5 bares

ES 2 705 228 T3

Volumen vacío	1,6 l
Grado de llenado	0,80
Temperatura de flujo	90 °C
Fricción	1:1, 11
Temperatura de lote	150 – 160 °C

Procedimiento de mezcla

0 a 1 min	Caucho
1 a 3 min	Negro de carbón, ácido esteárico, ZnO, LIPOXOL, SUNPAR 150, limpiar
3 a 4 min	Mezclar y extraer

Almacenamiento	24 h a temperatura ambiente
----------------	-----------------------------

Paso 2

Ajustes

Dispositivo de mezcla	Werner und Pfleiderer GK 1,5N
Número de revoluciones	50 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,6 l
Grado de llenado	0,78
Temperatura de flujo	70 °C
Fricción	1:1, 11
Temperatura de lote	100 – 120 °C

Procedimiento de mezcla

0 a 1 min	Lote paso 1
1 a 2 min	Acelerador, azufre
2 min	Extraer
2 min	Extraer y en laminador de mezcla de laboratorio Troester WNU 1 (diámetro 150 mm, longitud 350 mm, temperatura de flujo 40/50 °C, UPM 17/21) conformar plancha de caucho Homogeneizar: Cortar 3* izquierda, 3* derecha y doblar, así como volcar 6* en ranura de laminación estrecha (3 mm) y 6* en ranura de laminación ancha (6 mm) Extraer plancha de caucho.

Temperatura de lote	100 – 120 °C
---------------------	--------------

La tabla 9 muestra los resultados de la prueba técnica de la goma. El tiempo de vulcanización de las mezclas es de 16 minutos a 170 °C.

5

Tabla 9

Mezcla EPDM		Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5	Mezcla 6
Negro de carbón (130 phr)		Negro de carbón de comparación 1	Negro de carbón 1	Negro de carbón 1	Negro de carbón 1
SUNPAR	phr	50	50	60	70
Datos técnicos de goma					
Tiempo de vulcanización	min	16	16	16	16
Propiedades de tracción-extensión					
Resistencia a la tracción	MPa	11,6	12,1	12,4	11,4
Valor de tensión 100 %	MPa	3,4	4,2	3,8	3,1
Valor de tensión 300 %	MPa	12,2	12,6	12,3	10,4
Alargamiento de rotura	%	327	309	331	367
Dureza Shore	Shore A	64	69	66	63
Reómetro capilar de alta presión					
Velocidad de cizallamiento aparente	1/s	66,8	67,4	72,9	95,8

ES 2 705 228 T3

Viscosidad aparente	Pas	3357	3326	3069	2339
Densidad	g/cm ³	1,097	1,095	1,090	1,078
Propiedades viscoelásticas					
Rebote de bola 60 °C	%	48,3	50,8	51,0	50,8
Deformación permanente 22 h / 70 °C	%	7,4	6,9	7,2	8,1
MDR S' +- 0,5 °, 1,6 Hz,* 60 °C	dNm	20,00	24,68	21,72	17,6
MDR S'' +- 0,5 °, 1,6 Hz, 60 °C	dNm	3,65	3,94	3,32	2,79
MDR tan δ +- 0,5 °, 1,6 Hz, 60 °C	-	0,183	0,160	0,153	0,159
Dispersión (topografía)	%	1,6	0,3	0,1	0,6

Los resultados de la tabla 9 muestran que los negros de carbón según la invención conducen a una mayor dureza, a tan (δ) menor, a rebote de bola más alto, a una deformación permanente menor y a un módulo 300 más alto, a un valor S' más alto y a una dispersión claramente mejorada. Con la adición del aceite SUNPAR se reduce el perfil de propiedades. Un perfil de propiedades parecido resulta con la mezcla de referencia cuando se añaden 60 phr – 70 phr de aceite. Las buenas propiedades de dispersión se mantienen sin embargo a pesar de ello también para las altas proporciones de aceite. La viscosidad de la mezcla sin reticular (50 phr de aceite SUNPAR) es comparable con la mezcla de referencia. Con la proporción de aceite en aumento se reduce conforme a lo esperado la viscosidad de la mezcla, lo cual conlleva una propiedad de procesamiento mejorada.

Ejemplo 4 (comprobaciones técnicas de goma en NR/SBR):

La preparación usada para las mezclas de NR/SBR se indica en la siguiente tabla 10.

Tabla 10:

	Mezcla 7	Mezcla 8	Mezcla 9	Mezcla 10	Mezcla 11	Mezcla 12
Tipo de negro de carbón	Negro de carbón de comparación 1	Negro de carbón de comparación 2	Negro de carbón de comparación 2			
	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Paso 1						
NR RSS 1 ML4 60-70	60	60	60	60	60	60
Krynox 1712	55	55	55	55	55	55
Negro de carbón	50	50	47	44	50	58
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Vulkanox® 4020/LG	1	1	1	1	1	1
Vulkanox® HS/LG	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Paso 2						
Lote paso 1						
Azufre	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
Vulkacit® CZ/EG-C	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Vulkacit® DM/MG-C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

En el caso de Krynox 1712 se trata de un caucho SBR de la empresa Rhein Chemie.

En el caso del acelerador de vulcanización Vulkacit® DM/MG-C se trata del MBTS de la empresa Rhein Chemie.

En el caso de NR RSS 1 se trata de caucho natural, el cual puede obtenerse de la empresa Krahn Chemie.

En el caso de Vulkanox HS/LG se trata del TMQ de la empresa Rhein Chemie.

En el caso del agente conservante Vulkanox® 4020/LG se trata de 6PPD de la empresa Lanxess AG.

En el caso del ácido esteárico se trata de EDENOR ST1 de la empresa Caldic Deutschland GmbH.

En el caso del acelerador de vulcanización Vulkacit® CZ/EG-C se trata de CBS de la empresa Lanxess AG.

ES 2 705 228 T3

En el caso de ZnO se trata de ZnO RS RAL 844 C de la empresa Arnsperger Chemikalien GmbH, 50858 Colonia, Alemania.

5 En el caso del agente de vulcanización azufre se trata de azufre de molienda 100 %/Kali Chemie AG, Hannover, Alemania.

10 En el caso del negro de carbón usado se trata o bien del negro de carbón de comparación 1 (CORAX® N550), del negro de carbón de comparación 2 (CORAX® N660) o del negro de carbón según la invención "negro de carbón 1". Los negros de carbón de comparación CORAX® N550 y CORAX® N660 pueden obtenerse de la empresa Evonik Degussa GmbH.

Las mezclas de caucho se preparan en un mezclador interior en correspondencia con las indicaciones de mezcla de la tabla 11. El tiempo de vulcanización de las mezclas es de 20 minutos a 150 °C.

15 Tabla 11

Paso 0

Ajustes

Dispositivo de mezcla	Werner und Pfleiderer GK 4N
Número de revoluciones	50 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	3,65 l
Grado de llenado	0,70
Temperatura de flujo	50 °C
Fricción	1:1, 11
Temperatura de lote	140 °C – 160 °C

Procedimiento de mezcla

El caucho NR se mastica a ML (1+4) = 60-70

Almacenamiento

24 h a temperatura ambiente

Paso 1

Ajustes

Dispositivo de mezcla	Werner und Pfleiderer GK 1,5E
Número de revoluciones	60 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de llenado	0,55
Temperatura de flujo	80 °C
Fricción	1:1
Temperatura de lote	145 °C – 155 °C

Procedimiento de mezcla

0 a 1 min	NR, SBR
1 a 2 min	1/2 Negro de carbón, ZnO, ácido esteárico
2 a 3 min	1/2 Negro de carbón, Vulkanox® 4020/LG, limpiar, mezclar (a 150 °C) y eventualmente número de revoluciones
3 a 4 min	regular
4 a 4 min	Airear
4 a 5 min	Mezclar y extraer

Almacenamiento

24 h a temperatura ambiente

Paso 2

Ajustes

Dispositivo de mezcla	Werner und Pfleiderer GK 1,5E
Número de revoluciones	40 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de llenado	0,55
Temperatura de flujo	50 °C
Fricción	1:1,
Temperatura de lote	90 – 110 °C

ES 2 705 228 T3

Procedimiento de mezcla

0 a 2 min

Lote paso 1, azufre, Vulkacit® CZ/EG-C, MBTS

2 min

Extraer y en laminador de mezcla de laboratorio Troester WNU 1 (diámetro 150 mm, longitud 350 mm, temperatura de flujo 40/50 °C, UPM 17/21) conformar plancha de caucho

Homogeneizar:

Volcar con 3* en ranura de laminación estrecha (3 mm) y 3* en ranura de laminación ancha (6 mm), cortar 3* izquierda, 3* derecha y doblar
Extraer plancha de caucho.

La tabla 12 muestra los resultados de la prueba técnica de goma.

Tabla 12

Mezcla NR/E-SBR	Mezcla 7	Mezcla 8	Mezcla 9	Mezcla 10	Mezcla 11	Mezcla 12
Negro de carbón de comparación 1	50	50	47	44	50	58
phr	50	50	47	44	50	58
Datos técnicos de goma						
Tiempo de vulcanización	20	20	20	20	20	20
Propiedades de tracción-extensión						
Resistencia a la tracción	13,6	13,5	8,5	12,1	12,8	13,7
Valor de tensión 100 %	2,3	3,0	2,6	2,4	2,1	2,4
Valor de tensión 300 %	11,0	14,0	-	12,2	10,4	12,0
Alargamiento de rotura	392	318	280	325	386	366
Dureza Shore	60	63	61	59	57	60
Densidad	1,120	1,122	1,114	1,106	1,122	1,141
Abrasión DIN	125	113	117	120	133	124
Índice de resistencia a la abrasión	100	111	107	104	94	101
Temperatura de punción Goodrich	81	80	77	75	71	80
Índice de resistencia de rodadura	100	101	105	108	114	101
Propiedades viscoelásticas						
Rebote de bola 60 °C	69,6	72,3	73,0	74,3	73,2	70,3
MTS E * 60 °C 50 +/- 25 N	7,8	8,7	8,2	7,7	6,9	7,7
MTS tan δ 60 °C 50 +/- 25 N	0,092	0,080	0,074	0,068	0,074	0,086
MTS E* 60 °C 1 +/- 0,5 mm	7,68	8,9	8,3	7,9	6,8	7,7
MTS tan δ 60 °C 1 +/- 0,5 mm	0,091	0,080	0,075	0,068	0,073	0,085
MDR tan δ 60 °C, 0,5°, 1,6Hz	0,092	0,081	0,067	0,060	0,065	0,082
Dispersión (topografía)	0,5	0,5	0,4	0,3	1,7	1,2

Los resultados de la tabla 12 muestran que el negro de carbón según la invención (negro de carbón 1) conduce en la mezcla de NR/E-SBR (mezcla 8) a una dureza más alta, a un valor a $\tan(\delta)$ menor a 60 °C, a rebote de bola más alto, a un módulo 300 más alto y a un módulo E^* complejo mayor, que en la mezcla de comparación 7.

- 5 Si se reduce la proporción de negro de carbón del negro de carbón según la invención a 44 phr (mezcla 10), resulta una dureza parecida y un módulo E^* complejo parecido a los de la mezcla 7. El $\tan(\delta)$ a 60 °C es por el contrario frente a la mezcla de referencia 7 claramente reducido, lo cual da como resultado por ejemplo, una reducción de la resistencia a la rodadura cuando la mezcla se usa para la subestructura de neumáticos. Si se hace uso a modo de comparación de CORAX® N660, que debido a su superficie específica reducida presenta igualmente un valor $\tan(\delta)$ (60 °C) reducido (mezcla 7 y mezcla 11) resulta para la misma dureza y el mismo módulo complejo (mezcla 12) un valor $\tan(\delta)$ (60 °C) más alto en comparación con la mezcla la cual se prepara con el negro de carbón según la invención (mezcla 10).

REIVINDICACIONES

1. Negro de carbón de horno, **caracterizado por que** la superficie de CTAB es de 20 – 49 m²/g, el COAN superior a 90 ml/ (100 g) y la suma de OAN y COAN superior a 235 ml/ (100 g).
5
2. Negro de carbón de horno según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el modo D_{St} es > 6000 m²nm/g/CTAB + 60 nm.
3. Negro de carbón de horno según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la suma de OAN y COAN es superior a 250 ml/ (100 g).
10
4. Negro de carbón de horno según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el diámetro de partículas promedio en masa es superior a 200 nm.
- 15 5. Negro de carbón de horno según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la relación cuartil es superior a 1,60.
6. Procedimiento para la fabricación del negro de carbón de horno según la reivindicación 1 en un reactor de negro de carbón de horno, el cual comprende a lo largo del eje de reactor una zona de combustión, una zona de reacción y una zona de terminación, mediante la generación de un flujo de gas de escape caliente en la zona de combustión mediante la combustión de un combustible en un gas que contiene oxígeno y conducción del gas de escape de la zona de combustión, sin atravesar un punto estrecho, a la zona de reacción y a continuación a la zona de terminación, mezcla de una materia prima de negro de carbón en el gas de escape caliente en la zona de reacción y detención de la formación de negro de carbón en la zona de terminación mediante la inyección de agua,
20 **caracterizado por que** se introduce radialmente de un 20-58 % en peso de la materia prima de negro de carbón en el primer tercio de la zona de reacción y el resto de la cantidad de la materia prima de negro de carbón aguas arriba en al menos otro punto en el reactor.
25
7. Uso del negro de carbón de horno según la reivindicación 1 como material de carga, material de carga de refuerzo, estabilizador de UV, negro de carbón con capacidad de conducción o pigmento.
30
8. Uso del negro de carbón de horno según la reivindicación 1 en caucho, material plástico, tintas de impresión, tintas, tintas de inyección, tóneres, barnices, pinturas, papel, pastas, baterías, cosméticos, betunes, hormigón, materiales refractarios y otros materiales de construcción.
35
9. Mezclas de caucho, **caracterizadas por que** contienen al menos un caucho y al menos un negro de carbón de horno según la reivindicación 1.
10. Mezclas de caucho según la reivindicación 9, **caracterizadas por que** el caucho es un caucho de dieno.
40
11. Mezclas de caucho según la reivindicación 10, **caracterizadas por que** el caucho de dieno es un caucho natural, EPDM o SBR.

